

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2000-501979

(P2000-501979A)

(43) 公表日 平成12年2月22日 (2000. 2. 22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 J 20/26		B 0 1 J 20/26	B
// A 6 1 F 5/44		A 6 1 F 5/44	H
13/15		13/18	3 0 7 B
13/45		A 4 1 B 13/02	D

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 45 頁)

(21) 出願番号 特願平9-514345
 (86) (22) 出願日 平成8年10月1日 (1996. 10. 1)
 (85) 翻訳文提出日 平成10年4月3日 (1998. 4. 3)
 (86) 国際出願番号 PCT/US 96/15645
 (87) 国際公開番号 WO 97/12575
 (87) 国際公開日 平成9年4月10日 (1997. 4. 10)
 (31) 優先権主張番号 P N 5731
 (32) 優先日 平成7年10月3日 (1995. 10. 3)
 (33) 優先権主張国 オーストラリア (AU)

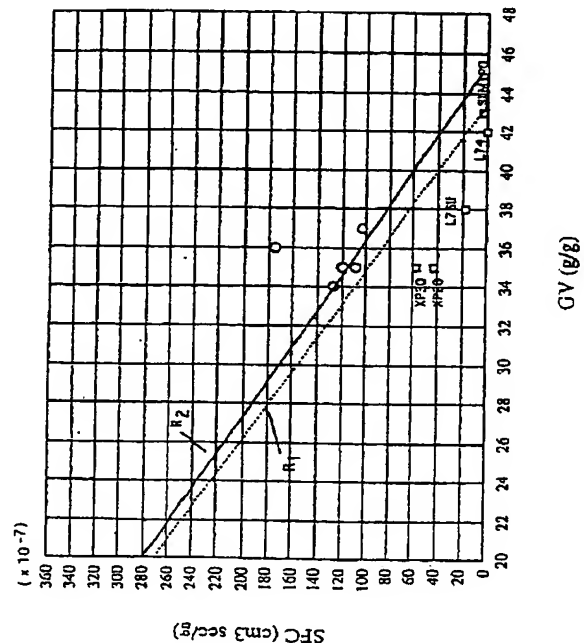
(71) 出願人 ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー
 アメリカ合衆国オハイオ州 45202、シンシナチ、ワン、プロクター、エンド、ギャンブル、プラザ (番地なし)
 (72) 発明者 ワン、リン
 兵庫県神戸市東灘区田中町5丁目5-6-202
 (72) 発明者 リゼイ、エイブラヒム
 兵庫県神戸市東灘区向洋町中1丁目5-15
 (72) 発明者 林 由美子
 兵庫県神戸市長田区長田天神町5-6-19
 (74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された吸収透過性を有する吸収性材料およびそれを作るための方法

(57) 【要約】

好ましい吸収能力を維持する一方、ゲルブロッキングを被らないように実質的に改善された液体透過性を有する吸収性材料。吸収性材料は (a) 水不溶性吸収性ヒドロゲル形成性ポリマーを含む複数の吸収性ゲル化粒子、および (b) 該吸収性ゲル化粒子に共有結合するポリカチオン性ポリマーを含み、ここで、該吸収性材料は、 $(500-11.5 \cdot GV) (10^{-7}) \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ (式中GVは吸収性材料のゲルボリュームである) より大きい塩水流伝導度を有する。



【特許請求の範囲】

1. (a) 水不溶性吸収性ヒドロゲル形成性ポリマーを含む複数の吸収性ゲル化粒子、および

(b) 該吸収性ゲル化粒子に共有結合したポリカチオン性ポリマーを含む吸収性材料であって、

該吸収性材料が $(500 - 11.5 \cdot GV) \cdot (10^{-7}) \text{ cm}^3 \text{ sec} / \text{g}$ (式中GVは吸収性材料のゲルボリュームである) を超える塩水流伝導度を有する吸収性材料。

2. 前記吸収性材料が少なくとも約 $20 \cdot (10^{-7}) \text{ cm}^3 \text{ sec} / \text{g}$ の塩水流伝導度を有する請求項1の吸収性材料。

3. 前記吸収性材料が $(500 - 11.0 \cdot GV) \cdot (10^{-7}) \text{ cm}^3 \text{ sec} / \text{g}$ より大きい塩水流伝導度を有する請求項2の吸収性材料。

4. 少なくとも約80重量%のポリカチオン性ポリマーが吸収性ゲル化粒子に共有結合している請求項1の吸収性材料。

5. 少なくとも約90重量%のポリカチオン性ポリマーが吸収性ゲル化粒子に共有結合している請求項4の吸収性材料。

6. 吸収性ゲル化粒子が約100から約800の範囲内のメジアン粒子サイズを有する請求項1の吸収性材料。

7. ポリカチオン性ポリマーが、ポリアミン、ポリイミンおよびそれらの混合物からなる群より選択される請求項1の吸収性材料。

8. ポリアミンが、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、およびそれらの混合物からなる群より選択される請求項7の吸収性材料。

9. ポリイミンが、ポリエチレンイミン、エピハロヒドリンと架橋した改変されたポリエチレンイミンおよびそれらの混合物からなる群より選択される請求項7の吸収性材料。

10. (a) ポリカチオン性ポリマーおよび溶媒を含む溶液を調製する工程、

(b) 前記溶液を水不溶性吸収性ヒドロゲル形成性ポリマーを含む複数の吸収性ゲル化粒子に適用する工程、

(c) 得られる吸収性材料が $(500-11.5 \cdot GV) \cdot (10^{-7}) \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ より大きい塩水流伝導度を有するようにポリカチオン性ポリマーを吸収性ゲル化粒子と反応させる工程

を具備する吸収性材料を製造するための方法。

11. 工程(c)がさらに、工程(b)で得られた材料を約100℃から約350℃の温度で加熱することを含む請求項10の方法。

12. 加熱温度が約150℃から約250℃である請求項11の方法。

13. 工程(c)で得られた素材から溶媒を除去することを更に含む請求項10の方法。

14. 溶媒を除去する工程が工程(c)で得られた材料から溶媒を蒸発させることを含む請求項13の方法。

15. 前記溶液が約0.05重量%ないし約60重量%のポリカチオン性ポリマーを含む請求項10の方法。

16. ポリカチオン性ポリマーが、ポリアミン、ポリイミンおよびそれらの混合物からなる群より選択される請求項10の方法。

17. ポリアミンがポリビニルアミン、ポリアリルアミン、およびそれらの混合物からなる群より選択される請求項16の方法。

18. ポリイミンがポリエチレンイミン、エピハロヒドリンで架橋された改変されたポリエチレンイミンおよびそれらの混合物からなる群より選択される請求項16の方法。

19. 請求項10記載の方法にしたがって製造された吸収性材料。

【発明の詳細な説明】改善された吸収透過性を有する吸収性材料およびそれを作るための方法分野

本発明は、水、身体排出物などのような液体に接触すると膨潤し、そのような液体を吸収する吸収性材料、そのような吸収性材料を作る方法、およびそのような吸収性材料を組み込んだおむつ、成人失禁パッド、生理用ナプキンなどのような吸収製品に関する。

背景

水不溶性水膨潤性ヒドロゲル形成性吸収性ポリマーは、水、身体排出物または流体（例えば尿、血液、月経流体）、工業流体および家事流体のような液体を多量に吸収することができ、さらに、適度の圧力の下でそのような吸収された液体を保持することができる。そのようなポリマー材料の吸収特性は、それらを、使い捨ておむつ、成人失禁パッドおよびブリーフ、生理用ナプキンのような生理用品などのような吸収製品に組み込むことについて特に有用にする。

そのような吸収製品において用いられる高吸収性部材の開発は、実質的な商業的な関心の主題である。そのような製品について強く求められる特徴は薄さである。例えば、より薄いおむつは、着用してもかさばらず、着用時によりよく体に合い、より目立たない。それらはまた包装においてよりコンパクトになり、消費者がおむつを持ち運び、ためておくのをより容易にする。包装におけるコンパクトさは、また、おむつユニットあたりの店において要求される棚空間を小さくすることを含めて、製造者および流通業者のために流通コストを減少させる。

おむつのようなより薄い吸収製品を提供する能力は、特に尿である多量の排出された体液を獲得し、ためておける相対的に薄い吸収コアまたは吸収構造を開発する能力に依存してきた。この点において、「ヒドロゲル」、「超吸収体」または「ヒドロコロイド」素材としばしば称されるある種の吸収ポリマーの使用は特に重要である。例えば、1972年6月13日に発行された米国特許第3,699,103号（ハーパー（Harper）ら）および1972年6月20日に発

行された米国特許第3,770,731号（ハーモン（Harmon））を参照

すれば、それらは吸収製品においてそのような吸収ポリマー（以後「水不溶性吸収性ヒドロゲル形成性ポリマー」）の使用を開示する。実際、より薄いおむつの開発は、典型的には繊維性マトリックスとの組み合わせにおいて使用されるときに多量の排出された体液を吸収するこれらのヒドロゲル形成性吸収性ポリマーの能力を利用するより薄い吸収コアの直接の結果であった。例えば1987年6月16日に発行された米国特許第4,673,402号（ワイズマン（Weisman）ら）および1990年6月19日に発行された米国特許第4,935,022号（ラッシュ（Lash）ら）を参照すれば、それらは薄く、コンパクトで、かさばらないおむつを作る上で有用な、繊維性マトリックスとヒドロゲル形成性吸収性ポリマーを含む二重層コア構造を開示する。

先行の吸収構造は一般的に、比較的少ない量（例えば約50重量%未満）の水不溶性吸収性ヒドロゲル形成性ポリマーを含む。このことについてはいくつかの理由がある。先行の吸収構造において用いられるヒドロゲル形成性吸収性ポリマーは一般的に、特に「噴出」状態において、それらが急速に体液を吸収することを可能にするであろう吸収速度を有していなかった。このことが、ヒドロゲル形成性吸収性ポリマーにより吸収されるまで排出された流体を保持するための一時的な貯蔵域の役割を果たす、典型的には木材パルプ繊維である、繊維を含めることを必要とする。

より重要なことに、既知のヒドロゲル形成性吸収性ポリマーの多くは、それらが高濃度で吸収製品において用いられるとき、ゲルブロッキングを示した。吸収構造の他の領域への流体の伝達が阻害されるようにヒドロゲル形成性吸収性ポリマーの粒子が濡れて粒子が膨潤するとき、「ゲルブロッキング」は起こる。それゆえ、吸収部材のこれらの他の領域の濡れは、非常に緩慢な拡散プロセスを介して起こる。実践的な観点において、このことは、吸収構造による流体の捕捉は、特に噴出状態において、流体が排出される速度よりもずっと遅いことを意味する。吸収製品からの漏れは、吸収部材中のヒドロゲル形成性吸収性ポリマーの粒子が完全に飽和する前に、または流体が「ブロッキング」粒子を通り過ぎて吸収部材の残りに拡散するかまたは毛細管現象で通っていく前に、よく起こり得る。一旦

粒子が吸収された流体により膨潤して、もしヒドロゲル形成性吸収性ポリマーの粒子が十分なゲル強度を有さず、圧迫下で変形または拡大するならば、ゲルブロッキングは特に急を要する問題となり得る。1989年5月30日に発行された米国特許第4,834,735号（アレマニー（A l e m a n y）ら）を参照のこと。

このゲルブロッキング現象は、ヒドロゲル形成性吸収性ポリマーの粒子を分散させる繊維性マトリックスの使用を典型的に必要とさせてきた。この繊維性マトリックスは、ヒドロゲル形成性吸収性ポリマーの粒子が互いに分離することを維持する。この繊維性マトリックスはまた、流体が最初の流体排出ポイントから隔たった領域において位置するヒドロゲル形成性吸収性ポリマーに達するようにさせる毛細管構造を提供する。1989年5月30日に発行された米国特許第4,834,735号（アレマニーら）を参照のこと。しかしながら、ゲルブロッキングを最小限にするかまたは回避するために比較的低い濃度で繊維性マトリックス中にヒドロゲル形成性吸収性ポリマーを分散させることは、薄い吸収構造の全流体貯蔵能力を低下させ得る。これらのヒドロゲル形成性吸収性ポリマーを低い濃度で用いることは、これらの素材の実際の利点、すなわち与えられた体積当たり多量の体液を吸収し、保持するそれらの能力を幾分限界付ける。

一般的に、ヒドロゲル形成性吸収性ポリマーのゲル強度を増大させることは、ゲルブロッキングを減少させることに寄与し得る。ゲル強度は、これらのポリマーから形成されたヒドロゲルが使用時の圧迫下で変形または「流動」する傾向に関する。ゲル強度は、形成されたヒドロゲルが許容し得ない程度まで、吸収構造または吸収製品の毛細管空隙空間を変形し、充填して、それにより構造／製品の吸収能力ならびに構造／製品を通しての流体分布を阻害しないようにする必要がある。高いゲル強度は通常架橋により得られる。架橋は、ヒドロゲル形成性吸収性ポリマー面の変形に対する抵抗性を高めると思われる。しかしながら通常の架橋はヒドロゲル形成性吸収性ポリマーの吸収能力に強い影響を有する。一般的に、吸収能力または「ゲルボリューム」は架橋のレベルに依存して逆のパワーロー（power-law）を有する。すなわち、高い架橋レベルにより高いゲル強度となるが低いゲルボリュームとなる。ゲルボリュームは、ある与えられた量

のヒドロゲル形成性ポリマーが吸収し得る水または体液の量の尺度である。ヒドロゲル形成性ポリマーが、吸収製品の使用の間に遭遇する有意な量の水性体液を吸収し得るように、ゲルボリュームは十分に高いことが要求される。

考慮されねばならないもう一つの重要な要因は、ヒドロゲル形成性吸収性ポリマーの液体透過性である。これらの吸収ポリマーが、局在でまたはその領域全体で、高濃度で吸収コアまたは吸収部材において用いられるとき、体液の存在下で膨潤したことにより形成されたゲル層の透過性または流れ伝導性が極めて重要であることが発見された。吸収ポリマーの液体透過性または流れ伝導性の欠如は、体液を獲得し分布した結果生じたゲル層の能力に直接に影響を与え得ることに注意すべきである。

前述に基づいて、改善された流体吸収性および流体透過性を有する吸収性材料についての必要が存在する。

概要

本発明は、改善された流体吸収性および流体透過性を有する吸収性材料に関する。

本発明の1つの側面において、吸収性材料は、(a) 水不溶性吸収性ヒドロゲル形成ポリマーを含む複数の吸収性ゲル化粒子および(b) 該吸収性ゲル化粒子に共有結合したポリカチオン性ポリマーを含み、ここで、その吸収性材料は、 $(500 - 11.5 \cdot GV) \cdot (10^{-7}) \text{ cm}^3 \text{ sec} / \text{g}$ (GVは吸収性材料のゲルボリュームである) より大きい塩水流伝導度 (Saline Flow Conductivity) を有する。

本発明のもう1つの側面において、吸収製品は(a) 液体透過性トップシート、(b) 液体不透過性バックシート、および(c) そのトップシートとバックシートとの間に位置する吸収コアからなり、ここで、該吸収コアは上記の吸収性材料を含む。

本発明はまた、(a) ポリカチオン性ポリマーおよび溶媒を含む溶液を調製する工程、(b) 前記溶液を水不溶性吸収性ヒドロゲル形成性ポリマーを含む複数の吸収性ゲル化粒子に適用する工程、および(c) 得られた吸収性材料が $(500 - 11.5 \cdot GV) \cdot (10^{-7}) \text{ cm}^3 \text{ sec} / \text{g}$ (GVは吸収性材料のゲ

ルボリュームである) より大きい塩水流伝導度を有するようにポリカチオン性ポリマーを吸収性ゲル化粒子と反応させる工程を具備する吸収性材料を製造するための方法に関する。

本発明は更に、(a) ポリカチオン性ポリマーおよび溶媒を含む溶液を調製する工程、(b) 前記溶液を水不溶性吸収性ヒドロゲル形成性ポリマーを含む複数の吸収性ゲル化粒子に適用する工程、(c) ポリカチオン性ポリマーを吸収性ゲル化粒子と反応させる工程、(d) 得られた素材から溶媒を除去する工程、および(e) 少なくとも80重量%のポリカチオン性ポリマーを吸収性ゲル化粒子に共有結合させることを十分に達成するために、約100℃から約350℃の温度で工程(d) で得られた素材を加熱する工程を具備する吸収性材料を作るための方法に関する。

本発明のこれらのおよび他の特徴、側面、および利点は、続く記載、添付された請求の範囲、および付随する図面により、よりよく理解されるようになるであろう。

図面の簡単な説明

図1はゲルボリューム(「GV」) および塩水流伝導度(「SFC」) の間の関係を示す図である。

図2は吸収性材料のSFC値を測定するための装置の模式図である。

図3は図2において示されたピストン/シリンダーアセンブリの拡大断面図を表す。

図4は図3において示されたピストン/シリンダーアセンブリからのピストンヘッドの底部の概略図を表す。

詳細な説明

次に示すのは、ここで用いられるある種の術語についての定義のリストである。

「含む(具備する) (comprising)」は、最終結果に影響を与えない他の工程および他の成分を加え得ることを意味する。この言葉は、「からなる (consisting of)」および「から基本的になる (consisting essentially of)」という言葉を含む。

「GV」はゲルボリュームを意味する。

「SFC」は塩水流伝導度を意味する。

「WAHP」は水不溶性吸収性ヒドロゲル形成性ポリマーを意味する。

A. 吸収性材料

本発明の吸収性材料は高速で、水、体液、工業的流体および家事流体のような多量の液体を吸収することができる。特に、本発明の吸収性材料は高度の透過性を有し、一方また高度の吸収能力、および構造的・一体的な強度を有する。現在達した程度にそのような組み合わせを提供できなかった過去の吸収性材料を超えるのは、本発明についての基礎を形成する高い透過性と高い吸収能力の組み合わせである。

本発明の吸収性材料は、(a) WAHPを含む複数の吸収性ゲル化粒子、(b) 該吸収性ゲル化粒子に共有結合したポリカチオン性ポリマーを含み、ここで、その吸収性材料は、 $(500 - 11.5 \cdot GV) \cdot (10^{-7}) \text{ cm}^3 \text{ sec} / \text{g}$ (GVは吸収性材料のゲルボリュームである) より大きい塩水流伝導度を有する。

ここで用いられるポリカチオン性ポリマーは、吸収性ゲル化粒子の表面に共有結合することが可能である多官能基を有するポリマーである。

共有結合するとは、2つの化学物質あいだで、すなわち、ポリカチオン性ポリマーと吸収性ゲル化粒子のWAHPのあいだで電子対の共有を伴う化学結合をいう。好ましくは少なくとも約80重量%、より好ましくは少なくとも約90重量%の吸収性材料中のポリカチオン性ポリマーが、吸収性ゲル化粒子のWAHPに共有結合する。吸収性材料に結合しているポリカチオン性ポリマーの量を、共有結合したポリカチオン性ポリマーのパーセンテージ (Percentage of Covalently Bonded Polycationic Polymer) (PCBPP) を測定することにより評価する。「共有結合したポリカチオン性ポリマーのパーセンテージ (PCBPP)」は、酸性溶液により吸収性材料を抽出することにより抽出され得ないポリカチオン性ポリマーのパーセンテージとして定義される。吸収性材料のPCBPPを定量するための方法は、以

下の試験方法の項目において与えられている。

理論により拘束されることを意図してはいないが、本発明の吸収性材料により達せられた優れた液体透過性は、ポリカチオン性ポリマーと吸収性ゲル化粒子の

表面上のWAHPとの間の化学反応の結果として起こるものと信じられる。好ましい態様において、好ましくは吸収性ゲル化粒子のWAHPは特に粒子の表面においてカルボキシ（例えば -COOH ）官能基を含み、それはポリカチオン性ポリマーに典型的に含まれるアミノ（例えば NH_2 ）官能基と反応する。このように、比較的硬い粒子を形成するように、WAHPとポリカチオン性ポリマーの間の共有結合（ $\text{-COOH} + \text{-NH}_2 \longrightarrow \text{-CONH-}$ ）は、主に吸収性ゲル

化粒子の表面で作られる。そのような堅い粒子はしたがって、圧力下で多量（「噴出」）の流体を受け入れたときでさえそれらの相対的な形状を維持する能力を有する。そのような反応は主に表面で起こり、それによりポリマー架橋剤を介して表面架橋殻を形成することが好ましい。従って、吸収能力は、維持され得るかまたは最小限にのみ影響を受ける。言葉を変えていえば、吸収性ゲル化粒子が流体による膨潤に際して、はなはだしい変形を受けないとき、残留する流体は高速で粒子の間の隙間の空隙を通して透過し得るものであり、そうして完全に飽和していない残っている吸収性ゲル化粒子を探す。

好ましい態様において、アミノ基またはイミン基を含むポリマーがポリカチオン性ポリマーとして用いられる。そのようなポリカチオン性ポリマーには、ポリアミン、ポリイミンおよびその混合物が含まれる。より好ましくは、ポリアミンは、第1級アミン基を有するポリマー（例えばポリビニルアミン、ポリアリルアミン）および第2級アミン基を有するポリマー（例えばポリエチレンイミン）からなる群より選択される。好ましく用いられるポリイミンには、ポリエチレンイミン、エピハロヒドリンと架橋した改変されたポリエチレンイミン、およびその混合物が含まれる。他の適切なポリカチオン性ポリマーには、エチレンイミン、ポリエーテルアミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリアミドポリアミンおよびその混合物とグラフト結合した改変されたポリアミドアミンが含まれ

る。

好ましい態様において、ポリカチオン性ポリマーは、少なくとも約200、より好ましくは少なくとも5,000を超え、もっとも好ましくは約10,000を超える平均分子量を有するカチオン性ポリマーである。本発明において有用なポリカチオン性ポリマーには、分子量分布において単一の最大値（ピーク）を有

するそれらのポリマー、ならびに1以上の最大値を有するそれらのポリカチオン性ポリマーが含まれる。分子量分布は例えば、ゲルろ過クロマトグラフィーにより分析され得る。

吸収性材料において用いられるポリカチオン性ポリマーの量は、吸収性ゲル化粒子の約0.05から10重量%が好ましく、約0.1から約5%がより好ましく、ゲル化粒子の約0.3から約3重量%がもっとも好ましい。

本発明の吸収性材料の液体透過性は、SFC試験により測定され定義される。SFCは、吸収性材料が、典型的に人の体に関連する塩水含有流体に暴露されたとき及び膨潤した後に、液体透過性または流動伝導性を示す吸収性材料の物理的特性である。SFCは、その構造を通して塩水流体を移送する膨潤した吸収性材料の能力の尺度を与える。

本発明の吸収性材料の吸収能力は、GV試験により測定され、定義される。吸収性材料のGVは、吸収性材料が塩水含有流体に暴露されたときおよび膨潤した後に吸収能力を示す吸収性材料の物理的特性である。それは、使用の条件下での素材の最大吸収能力の尺度を与える。好ましい態様において、吸収性材料のGVは少なくとも約30 g/gであり、より好ましくは少なくとも約40 g/gである。吸収性材料のSFCおよびGVを測定するための方法は、以後、試験方法の項目において記述される。

図1を参照すると、線R1は関係式 $SFC = (500 - 11.5 \cdot GV) \cdot (10^{-7}) \text{ cm}^3 \text{ sec} / \text{g}$ を示し、ここで水平軸はGV値 (g/g) を示し、一方垂直軸はSFC値 ($\text{cm}^3 \text{ sec} / \text{g}$) を示す。それゆえ、本発明の吸収性材料は、線R1の上方領域においてSFC値およびGV値を有する。

好ましい態様において、吸収性材料は少なくとも約 $20 \cdot (10^{-7}) \text{ cm}^3 \text{ s}$

e c/g の S F C を有する。

より好ましい態様において、吸収性材料は $(500 - 11.0 \cdot \text{GV}) \cdot (10^{-7}) \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ を超える S F C を有する。それゆえ、そのような吸収性材料は、関係式 $\text{S F C} = (500 - 11.0 \cdot \text{GV}) \cdot (10^{-7}) \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ を示す線 R2 の上方領域において S F C 値および G V 値を有する。

B. 水不溶性吸収性とドロゲル形成ポリマー

1. 化学的組成

本発明において有用な WAHP は一般に「ヒドロゲル形成」、「ヒドロコロイド」、または「超吸収性」ポリマーと指称され、カルボキシメチルスターチ、カルボキシメチルセルロース、およびヒドロキシプロピルセルロースのような多糖類、ポリビニルアルコール、およびポリビニルエーテルのようなノニオン性タイプのもの、ポリビニルピリジン、ポリビニルモルホリニオン、および N, N-ジメチルアミノエチルまたは N, N-ジエチルアミノプロピルアクリレートおよびメタクリレート、およびそれらのそれぞれの第 4 級塩のようなカチオン性タイプのものを含み得る。典型的には、本発明において有用な WAHP は、スルホン酸のような、そしてより典型的にはカルボキシ基である、複数のアニオン性官能基を有する。ここでの使用にとって適切なポリマーの例には、重合可能な、不飽和の酸含有モノマーから調製されたものが含まれる。このように、そのようなモノマーは、オレフィン性不飽和酸および少なくとも 1 つの炭素から炭素へのオレフィン性二重結合を含む無水物を含む。より明確には、これらのモノマーは、オレフィン性不飽和カルボン酸および酸無水物、オレフィン性不飽和スルホン酸、およびそれらの混合物から選択され得る。

ここでの WAHP を調製するに当たって、好ましくは比較的少量で、いくつかの酸でないモノマーもまた含まれ得る。そのような酸でないモノマーには、例えば、酸含有モノマーの水溶性または水分散性エステル、ならびにカルボン酸またはスルホン酸基をまったく含まないモノマーが含まれ得る。任意の酸でないモノマーはこのように次のタイプの官能基を含むモノマーを含み得る、すなわち、カルボン酸またはスルホン酸のエステル、水酸基、アミド基、アミノ基、ニトリル

基、第4級アンモニウム塩基、アリール基（例えば、スチレンモノマーに由来するものの様なフェニル基）である。これらの酸でないモノマーは周知の素材であり、例えば、1978年2月28日に発行された米国特許第4,076,663号（マスダら）および1977年12月13日に発行された米国特許第4,062,817号（ウエスターマン（Westerman））において大変詳細に記述されている。

オレフィン性不飽和カルボン酸およびカルボン酸無水物モノマーには、アクリル酸それ自体が典型となっているアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロロアクリル酸、 α -シアノアクリル酸、メチルアクリル酸（クロトン酸）、フェニルアクリル酸、アクリルオキシプロピオン酸、ソルビン酸、クロロソルビン酸、アングリカ酸、ケイ皮酸、*p*-クロロケイ皮酸、ステリルアクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、アコニット酸、マレイン酸、フマル酸、トリカルボキシエチレンおよびマレイン酸無水物が含まれる。

オレフィン性不飽和スルホン酸モノマーには、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸およびスチレンスルホン酸のような脂肪族または芳香族ビニルスルホン酸、ならびにスルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、スルホプロピルアクリレート、スルホプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロピルスルホン酸および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のようなアクリルおよびメタクリルスルホン酸が含まれる。

本発明における使用にとって好ましいWAHPは、カルボキシ基を含む。これらのポリマーには、加水分解されたスターチーアクリロニトリルグラフトコポリマー、部分的に中和された加水分解されたスターチーアクリロニトリルグラフトコポリマー、スターチーアクリル酸グラフトコポリマー、部分的に中和されたスターチーアクリル酸グラフトコポリマー、鹼化された酢酸ビニル-アクリルエステルコポリマー、加水分解されたアクリロニトリルまたはアクリルアミドコポリマー、前述の共重合体のいずれかの少し網状に架橋したポリマー、部分的に中和されたポリアクリル酸、および部分的に中和されたポリアクリル酸の少し網状に

架橋したポリマーが含まれる。これらのポリマーは、単独または2以上の異なるポリマーの混合物の形態においてのいずれかで用いられ得る。これらのポリマー素材の例は、1978年2月28日に発行された米国特許第4,076,663号（マスダら）、1978年6月6日に発行された米国特許第4,093,776号（アオキら）、1987年5月19日に発行された米国特許第4,666,983号（ツバキモトラ）および1988年3月29日に発行された米国特許第4,734,478号（ツバキモトラ）において開示される。

ヒドロゲル形成ポリマーを作る上で用いられるより好ましいポリマー素材は、

部分的に中和されたポリアクリル酸の少し網状に架橋したポリマーおよびそのでんぷん誘導体である。さらにより好ましくは、ヒドロゲル形成ポリマーは、約50から約95%、より好ましくは約75%中和された少し網状に架橋したポリアクリル酸（すなわち、ポリ（アクリル酸ナトリウム／アクリル酸））からなる。網状の架橋は、ポリマーを実質的に水に不溶にし、および幾分、WAHPの吸収能力および抽出可能なポリマー含有特性を決定する。これらのポリマーを網状に架橋するための方法および典型的なネットワーク架橋剤は、2月28日に発行された米国特許第4,076,663号（マスダら）において非常に詳細に記載されている。

表面架橋ヒドロゲル形成ポリマーは、本発明の好ましい態様において好ましく用いられる。それらは、内部においてよりも表面の付近において高いレベルの架橋を有する。ここで用いられるものとして、「表面」とは例えば、粒子、繊維の外側に面する境界を記述する。多孔性ヒドロゲル形成吸収性ポリマー（例えば、多孔性粒子）については、暴露された内部の境界もまた含まれ得る。表面での架橋のレベルが高いことにより、表面付近でのWAHPについての官能基の架橋のレベルが内部におけるWAHPについての官能基の架橋のレベルより一般的に高いことを意味する。

表面から内部への架橋の変化は、深さおよび側面の両方において変異し得る。このように例えば、表面架橋の深さは、低いレベルの架橋への比較的急な推移により、浅くもなり得る。あるいは、たとえば表面架橋の深さは、幅広い推移で、

ヒドロゲル形成吸収性ポリマーの寸法の有意な部分であることもあり得る。

大きさ、形状、多孔性ならびに機能的な配慮に依存して、表面架橋の程度と勾配は与えられたWAHPにおいて変化し得る。特定のヒドロゲル形成ポリマーについて、表面架橋は粒子のサイズ、多孔性、その他により変化し得る。WAHPにおける表面／体積比における変化に依存して(たとえば小粒子と大粒子の間の)、素材において変化する架橋の全レベルは一定ではない(たとえば小さな粒子について大きい)。

表面架橋は、WAHPの最終的な境界が本質的に確立した後(たとえば粉碎、押し出し、発泡、その他による)に一般的に達成される。しかしながら、最終境

界の創造と同時に起こる表面架橋に影響を与えることもまた可能である。さらにその上、境界においていくつかの付加的な変化が、表面架橋が導入された後でさえ起こり得る。

表面架橋は、吸収性ゲル化粒子の表面にポリカチオン性ポリマーが共有結合する前に、または同時に達成され得る。

WAHPは1つのタイプであること(すなわち均質である)が好ましいが、ポリマーの混合物もまた本発明において用いられ得る。例えば、スターチーアクリル酸グラフトコポリマーと部分中和ポリアクリル酸の少し網状に架橋したポリマーとの混合物は本発明において用いられ得る。

2. 物理的形態

本発明において用いられる吸収性ゲル化粒子は、広い範囲にわたって変化するサイズ、形状および／またはモルホロジー(m o r p h o l o g y)を有し得る。吸収性ゲル化粒子は最大の寸法から最小の寸法への大きな比を有し得るものであり(例えば、顆粒、フレーク、粉末、粒子間の粒団、粒子間の架橋粒団など)、繊維、泡などの形態において存在し得る。

本発明において有用なWAHPの粒子について、メジアン粒子サイズは約100から約800ミクロンまでの範囲内にあり、好ましくは約200から約600ミクロンの範囲内にあり、より好ましくは約250から500ミクロンの範囲内にある。WAHPは、例えば粉末のシリカ、界面活性剤、接着剤(g l u e)

、バインダーなどのような低レベルの1以上の添加剤との混合物もまた含み得る。この混合物における成分は、WAHP成分およびヒドロゲル形成ポリマーでない添加剤が容易に物理的に分離できないような形態において物理的および／または化学的に関連し得る。WAHPは、本質的に多孔性でなくし得るし、または実質的に内部で多孔性を有し得る。

上記の粒子について、粒子のサイズは、ふるいのサイズの分析により決定された寸法として定義される。このように例えば、710ミクロン開放（たとえば第25番米国シリーズ交互ふるい指定（No. 25 U. S. Series Alternate Sieve Designation））を有する米国標準試験ふるい（U. S. A. Standard Testing Sieve）上に

残る粒子は、710ミクロンより大きなサイズを有するとみなされ、710ミクロン開放を有するふるいを通過し、500ミクロン開放を有するふるい（例えば、第35番米国シリーズ交互ふるい指定）上に残る粒子は、500ないし710ミクロンの粒子サイズを有するとみなされ、500ミクロン開放を有するふるいを通過する粒子は500ミクロン未満のサイズを有するとみなされる。WAHP粒子の与えられた試料の質量メジアン粒子サイズは、質量基準で半分を試料を分割する粒子サイズとして定義される、すなわち、重量による試料の半分は質量メジアンサイズ未満の粒子サイズを有し、試料の半分は、質量メジアンサイズより大きな粒子サイズを有する。50%質量値が米国標準試験ふるい（U. S. A. スタндарт・テストィング・シーブ）のサイズ開放に対応しないとき、標準粒子サイズプロットィング法（与えられたふるいの開放サイズで残るかまたは通過する粒子試料の累加的な重量パーセントをふるいの開放サイズに対して確率用紙上にプロットする）が質量メジアン粒子サイズを決定するために典型的に用いられる。WAHP粒子の粒子サイズを決定するためのこれらの方法は更に1991年10月29日に発行された米国特許第5,061,259号（ゴールドマン（Goldman）ら）において記載される。

C. 吸収性材料を作るための方法

本発明は吸収性材料を作るための方法もまた提供する。その方法は、（a）ポ

リカチオン性ポリマーおよび溶媒を含む溶液を調製する工程、(b)複数のWAHPを含む吸収性ゲル化粒子に溶液を加える工程、および(c)得られる吸収性材料が $(500-11.5 \cdot GV) \cdot (10^{-7}) \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ (式中GVは吸収性材料のゲルボリュームである) より大きいSFCを有するように、ポリカチオン性ポリマーを吸収性ゲル化粒子と反応させる工程を具備する。

好ましい態様においては、混合が、例えば機械的攪拌および/または振盪を含む当該技術において周知のさまざまな方法により達成し得るように、ポリカチオン性ポリマーと溶媒を混合することにより溶液が調製される。

好ましい態様において、極性溶媒が、より好ましくは極性有機溶媒が、工程(a)において溶媒として用いられる。ポリカチオン性ポリマーは溶液の、約0.05%から約60%までからなることが好ましく、約0.5%から約30重量%までか

らなることがより好ましい。より好ましい態様において、水および場合に応じて極性有機溶媒が溶液の残部を構成する。有機溶媒および水は重量比で、約2:98から約98:2まで含まれることが好ましい。より好ましい態様において、ポリカチオン性ポリマー対吸収性ゲル化粒子の重量比は、約0.05:100から約10:100であり、より好ましくは約0.1:100から約3:100である。

本発明において有用な好ましい極性有機溶媒には、これらに限定はされないが、メタノール、エタノール、またはプロパノール、アセトン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ヘキシルメチルリン酸トリアミド(HMP T) およびそれらの混合物が含まれる。あるいは、極性有機溶媒および非極性溶媒の混合物が用いられ得る。そのような非極性有機溶媒は周知であり、ヘキサン、トルエン、キシレンおよびベンゼンを含む。

好ましい態様において、ポリカチオン性ポリマーは、溶液の、約0.05%から約60%、より好ましくは約0.5%から約30重量%からなる。より好ましい態様において、ポリカチオン性ポリマー対吸収性ゲル化粒子の重量比は、約0.05:100から約10:100、より好ましくは約0.1:100から約3:

100である。

ポリカチオン性ポリマーを含む溶液は次いで、複数の吸収性ゲル化粒子に加えられる。特に、少なくとも2つ、好ましくはすべての吸収性ゲル化粒子は、溶液で覆われた少なくともいくらかの部分の有する。好ましい態様において、ゲル化粒子の表面積の少なくとも70%はそれに加えられた溶液により被覆される。溶液は、吸収性ゲル化粒子に溶液を、コーティング、放下(dumping)、注入、落下、スプレー、噴霧、濃縮、または浸漬することを含む、材料に溶液を加えることについて適切である、当該技術において周知のさまざまな技術および機械のいずれかを用いて加え得る。

好ましい態様において、ゲル化粒子の表面積の約90%より多くが溶液により被覆されるように、ポリカチオン性ポリマーを吸収性ゲル化粒子と混合する。混合は、機械的攪拌、振盪を含む、当該技術において既知のさまざまな方法を用いることにより達成され得る。

好ましい態様において、ポリカチオン性ポリマーが、吸収性ゲル化粒子の表面領域で、吸収性ゲル化粒子に共有結合するようになるように、ポリカチオン性ポリマーを吸収性ゲル化粒子と反応させる。より好ましくは、共有結合は、吸収性ゲル化粒子の表面に位置するカルボキシ基とポリカチオン性ポリマーのアミノ基との間で作られる。場合に応じて、ルイス塩基またはルイス酸触媒のような触媒、プラズマ照射、または光照射が、ポリカチオン性ポリマーおよびゲル化粒子の間の共有結合の形成を補助するために用いられ得る。

好ましい態様において、少なくとも約80%、より好ましくは約90重量%を超えるポリカチオン性ポリマーが吸収性ゲル化粒子に共有結合する。

より好ましい態様において、反応工程(c)はさらに工程(b)の結果得られた素材を加熱することを含む。さらに特に、吸収性ゲル化粒子と加えられた溶液が加熱され、それによりポリカチオン性ポリマーとWAHPとの間の反応を促進する。

より好ましい態様において、反応工程(c)はさらに加熱工程の前に得られた素材から溶媒を除去することを含む。そのような溶媒除去には、それに限定され

るのではないが、エバポレーションが含まれ得る。

少なくとも約80重量%のポリカチオン性ポリマーが吸収性ゲル化粒子に共有結合するように、工程(b)で得られた素材の加熱は、約100℃から約350℃の温度で実施されることが好ましく、約150℃から約250℃で実施されることがより好ましい。加熱のために必要な時間は、熱源の温度、触媒の存在および／または型および／または量、ポリカチオン性ポリマーおよび加熱される素材の総量を含むさまざまな要因に依存する。本発明による吸収性材料は、約100℃から約350℃の温度で、好ましくは約10分から約2週間、より好ましくは約30分から約600分の時間間隔で加熱することにより得られることが好ましい。例えば、加熱がいずれの触媒も無しで200℃で行われるときは、約30分から約150分の時間間隔が好ましい。もう一つの例において、加熱がいずれの触媒も無しで150℃で行われるとき、約360分の時間間隔が好ましい。

D. 吸収性材料を具備する吸収製品

本発明による吸収性材料は、多くの分野の用途において多くの目的のために用いられ得る。例えば、吸収性材料は、包装容器、ドラッグ・デリバリー用品、外傷清浄化用品、火傷治療用品、イオン交換カラム材料、建築材料、種子シートまたは水保持材料のような農業用または園芸用材料、およびスラッジまたは油脂脱水剤、露形成の防止のための材料、乾燥剤、および湿度制御材料のような工業的使用のために用いられ得る。これらの環境において、本発明の吸収性材料は、多数の形状およびサイズを有し得る。例えば、吸収性材料は、粒子、シート、フィルム、シリンダー、ブロック、繊維、フィラメント、または他の形状の要素の形態において存在し得る。吸収性材料は、吸収性を高めるためにセルロース性素材を含み得るし、および／または以後記載されるこれらのおよび他の用途を受け入れる形態において存在し得る。

本発明の吸収性材料の独特の吸収特性のために、特に使い捨て吸収製品である、吸収製品内の吸収コアとしての使用について特に適している。ここで用いられるものとして、「吸収製品」という術語は、体液を吸収し含有する製品を指称し、さらに特に体から排出されるさまざまな流体を吸収し含有する、着用者の体に

当接してまたは近接して位置する製品を指称する。加えて、「使い捨て」吸収製品は1回の使用の後に捨てられることを意図したものである（すなわち、吸収製品のある材料または全体がリサイクル、再使用または堆肥化できようとも、その全体においてもとの吸収製品は、洗濯されるかまたはさもなければ、吸収製品として修復されるかまたは再使用されることを意図しない）。

一般的に、吸収製品は、(a) 液体透過性トップシート、(b) 液体不透過性バックシート、および(c) トップシートとバックシートの間に位置する吸収コアを具備する。ここで用いられるものとして、「吸収コア」という術語は、体液を獲得し、移送し、分布させ、貯蔵することを含む、製品の液体操縦特性について主に原因となる吸収製品の要素を指称する。そういうものとして、吸収コアは、吸収製品のトップシートまたはバックシートを含まないことが好ましい。

本発明において用いられる吸収コアは、本発明の吸収性材料である。吸収コアは更に、吸収性材料が2層のティッシュの間に分布する2層のティッシュを具備する。

より好ましい態様において、吸収コアにおける吸収性材料は、約40 g/m²

から約1500 g/m²の吸収性材料の坪量を有し、より好ましくは約100 g/m²から約1000 g/m²を有し、さらにより好ましくは約150 g/m²から約500 g/m²を有する。

1つのある態様において、吸収コアまたは吸収部材はさらに、繊維または毛羽(f l u f f)パルプ(繊維性または繊維素材)、さらに特に、非吸収性ゲル化繊維を含み得る。そのような繊維素材は、吸収コアにおいて補強または吸収部材として用いることができ、コアの流体操作性を向上させ、ならびに吸収性ポリマーについての補助吸収体としての役割を果たす。ここで用いられるものとして、「吸収部材」という術語は、例えば流体獲得、流体分布、流体移送、流体貯蔵、その他のような1以上の流体操縦特性を典型的に提供する吸収コアの構成要素を指称する。吸収部材は、吸収コア全体または吸収コアの一部のみからなるものであり得る、すなわち、吸収コアは1以上の吸収部材を含み得る。

吸収コアまたは吸収部材は、約40%から約100重量%の吸収性材料および

約 60% から約 0 重量% の、吸収性材料中に分布するそのような非吸収性ゲル化繊維材料を含むことが好ましい。

好ましい態様において、吸収性材料は、吸収コアの少なくとも 1 つの領域において、少なくとも約 40% の濃度であり、より好ましくは、約 45 から約 100 重量% の濃度である。より好ましい態様において、吸収部材は繊維性マトリックスを含み、ここで吸収性材料はその繊維性マトリックス中に分布する。

従来の吸収製品における使用について適切であるいずれかのタイプの繊維素材は、ここでの吸収コアまたは吸収部材において用いられ得る。そのような繊維材料の特定例には、セルロース繊維、改善されたセルロース繊維、レーヨン、ポリプロピレン、およびポリエチレンテレフタレート (DACRON) のようなポリエステル繊維、親水性ナイロン (HYDROFIL) などが含まれる。すでに考察された幾つかに加えて本発明における使用についての他の繊維材料の例は、例えば、ポリエチレンまたはポリプロピレン、ポリアクリル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリウレタンなどのようなポリオレフィンに由来する界面活性剤処理またはシリカ処理された熱可塑性繊維のような親水化疎水性繊維である。実際、それ自体ではそれほどの吸収性を持たず、それゆえ、従来の吸収構造において有用

であるために十分な吸収能力のウェブを提供しない親水化された疎水性繊維は、その良好な灯芯的特性の理由で、吸収コアにおける使用について適切である。これは、ここでの吸収コアにおいては、繊維の灯芯的傾向は、より重要ではないにしても、吸収コアの高速の流体吸収およびゲルブロッキング特性の欠如により、繊維材料それ自体の吸収能力と同じくらいに重要だからである。合成繊維は、一般的に、吸収コアの繊維要素としてここでの使用にとって好ましい。より好ましいものはポリオレフィン繊維であり、好ましくはポリエチレン繊維である。

ここでのある種の吸収コアまたは吸収部材において有用であり得る他のセルロース性繊維材料は、化学的に堅固化されたセルロース性繊維である。好ましい化学的に堅固化されたセルロース性繊維は、架橋剤により内的に架橋するセルロース繊維により作られ得る堅固化されたねじれて巻いたセルロース性繊維である。ここでの親水性繊維材料として有用な、適切な堅固化されたねじれて巻いたセル

ロース繊維は、1989年12月19日に発行された米国特許第4,888,093号(ディーン(Dean)ら)、1989年12月26日に発行された米国特許第4,889,595号(ヘロン(Herron)ら)、1989年12月26日に発行された米国特許第4,889,596号(ショージェン(Schogggen)ら)、1989年12月26日に発行された米国特許第4,889,597号(バーボン(Bourbon)ら)、および1990年2月6日に発行された米国特許第4,898,647号(ムーア(Moore)ら)において極めて詳細に記載されている。

使い捨て吸収製品の好ましい態様はおむつである。ここで用いられるものとして、「おむつ」という術語は、着用者の下部の胴の回りにつけられる、一般的に幼児および失禁者により着用される着用具を指称する。吸収コアを含むおむつについての好ましいおむつの形状は、一般的に1975年1月14日に発行された米国特許第3,860,003号(ビュエル(Buell))において記載される。ここでの使い捨ておむつについての別の好ましい形状は、1989年2月28日に発行された米国特許第4,808,178号(アジズ(Aziz)ら)、1987年9月22日に発行された米国特許第4,695,278号(ローソン(Lawson))、1989年3月28日に発行された米国特許第4,816,

025号(フォアマン(Foreman))、および1992年9月29日に発行された米国特許第5,151,092号(ビュエルら)においてもまた記載されている。

使い捨て吸収製品のもう一つの好ましい態様は生理用品である。好ましい生理用品は、1981年8月25日に発行された米国特許第4,285,343号(マックネアー(McNair))、1986年8月26日に発行された米国特許第4,608,047号(マッティングリー(Mattingly))、および1987年8月18日に発行された米国特許第4,687,478号(バンティルバーグ(Van Tilburg))において記載された形成されたフィルムの穴の空いたトップシートを具備する。

好ましい生理用品は、1992年11月30日に出願された、「弾性化されたサイドフラップを有する吸収製品 (Absorbent Article Having Elasticized Side Flaps)」という表題の、ヤスコ・モリタへの同時係属している共通に譲渡された米国特許出願シリアル番号第984, 071号において記載されているような、ウイング、サイドフラップ、および他の構造および要素を具備し得る。

しかしながら、本発明は、失禁ブリーフ、成人失禁製品、トレーニングパンツ、おむつ挿入物、フェーシャルティッシュ、ペーパータオルなどのような他の名称により商業的に知られている他の吸収製品にもまた適用可能であることを理解されるべきである。

E. 試験方法

1. 合成尿

ここで記載される試験方法において用いられる特定の合成尿を「合成尿 (Synthetic Urine)」と指称する。その合成尿は、ジェイコ・シンウライン (Jayco SynUrine) またはジェイコ・シンセティス・ウライン (Jayco Synthetis Urine) として通常知られ、ペンシルバニア州キャンプヒルのジェイコ・ファーマシューティカルズ・カンパニーから購入可能である。合成尿の組成式は、2.0 g/l の KCl 、2.0 g/l の Na_2SO_4 、0.85 g/l の $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、0.15 g/l

の $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、0.19 g/l の CaCl_2 および 0.23 g/l の MgCl_2 である。すべての化学物質は試薬グレードである。合成尿の pH は 6.0 から 6.4 の範囲内である。

2. 塩水流伝導度 (SFC) 試験

この試験は、制限圧力下でジェイコ合成尿において膨潤させられた WAHP から形成されたゲル層の塩水流伝導度 (SFC) を定量する。この試験の目的は、ポリマーが吸収部材中に高濃度で存在し、使用機械的圧力に暴露されているときに、体液を獲得し分布させる WAHP から形成されるヒドロゲル層の能力を評価することである。ダーシーの法則および定常状態流方法が、塩水流伝導度を定量

するために用いられる。(例えば、P. K. チャタジー (Chatterjee) により編集された「アブソーベンシー (Absorbency)」、エルヤビヤ、1985年、42ないし43ページおよび「ケミカル・エンジニアリング」第2巻、第3版、J. M. クールソン (Coulson) およびJ. F. リチャードソン (Richardson) 著、ペルガモンプレス、1978年、125ないし127ページを参照せよ。)

SFC測定について用いられる膨潤した吸収性材料の所定の層が、60分の時間間隔の間ジェイコ合成尿中で吸収性材料を膨潤させることにより形成される。ヒドロゲル層が形成され、その流れ伝導度が0.3 psi (約2 kPa) の機械的制限圧力下で測定される。流れ伝導度は0.118M NaCl溶液を用いて測定される。時間に対してジェイコ合成尿の吸収が実質的に横ばいになるヒドロゲル形成吸収ポリマーについて、この濃度のNaClは、ヒドロゲル層の厚さを測定の間実質的に一定に維持することを見出した。いくつかのヒドロゲル形成吸収ポリマーについて、ポリマー膨潤、ポリマー脱膨潤、および/またはヒドロゲル層の多孔性における変化の結果として、ヒドロゲル層の厚さにおける小さな変化が起こり得る。4920ダイン/cm² (5cmの0.118M NaCl) の一定の静水圧力が、測定について用いられる。

流量は、ヒドロゲル層を通して流れる溶液の量を測定することにより、時間の関数として決定される。流量は、測定の持続時間にわたって変化し得る。流量変異についての理由には、隙間の空隙において最初に存在する流体（それは、例え

ば溶解した抽出可能なポリマーを含み得る）がNaCl溶液と置換されるとき、ヒドロゲル層の厚さにおける変化および隙間の流体の粘度における変化が含まれる。もし流量が時間依存型であれば、次いで、ゼロ時間に、測定された流量を外挿法で推定することにより典型的に得られる初期流量が、流れ伝導度を算出するために用いられる。塩水流伝導度は、初期流量、ヒドロゲル層の寸法、および静水圧力から算出される。

この試験のための適切な機械610は図2において示される。この機械は、実験室用ジャッキ614上に載っている612として一般的に示される定常静水頭

部容器を具備する。容器612は、付加的な流体が該容器612に加えられるように、栓をされた通気孔618を有する蓋616を有する。一定の静水圧力で流体を配送することを目的として、空気を容器612に入れるために、蓋616を通して開放末端チューブ620が挿入される。チューブ620の底部末端は、WAHP層668（図3参照）の底の上5.0cmの高さでシリンダー634内に流体を維持するように位置する。

容器612には、容器内の流体の表面の下に存在する流入口622aを有する一般的にL型の配送チューブ622が取り付けられている。チューブ622による流体の配送は、ストップコック626により制御される。チューブ622は、流体を容器612から628として一般的に示されるピストン／シリンダーアセンブリに送る。アセンブリ628の下には、支持スクリーン（図示せず）および実験室量り632の上に載っている回収容器630がある。

図2を参照すると、アセンブリ628は基本的に、シリンダー634、636として一般的に示されるピストンおよびピストン636についての穴が備え付けられた覆い637および配送チューブ622からなる。図2において示されるように、チューブ622の流出口622bはチューブ620の底部末端の下に位置し、このようにしてシリンダー634内の流体（図示せず）の表面の下にもまたあるであろう。図3において示されるように、ピストン636は、シャフトの長手軸を通してすっかり穴が空いている同心の円筒状孔部640を有する、一般的に円筒状のLEXAN（登録商標）シャフト638からなる。シャフト638の両末端は、第1の末端642および第2の末端646を与えるために機械処理さ

れる。おもり648が第1の末端642の上に載っており、その中心を通して穴が空いている円筒状孔部648aを有する。

第2の末端646上に挿入されたものは、一般的に、その底部において環状の凹所652を有する円形のテフロンピストンヘッド650である。ピストンヘッド650は、シリンダー634の内部で滑るように動くように寸法を合わせられる。図4において特に示されるように、ピストンヘッド650は24の円筒状の穴の4つの同心の輪を備え、それぞれは一般的に、第1の輪654、第2の輪6

56、第3の輪658、および第4の輪660として示される。図4において見られ得るように、同心の輪654から660は、凹所652により決定された領域の範囲内にはまり込む。これらの同心の輪のそれぞれにおける穴は、ピストンヘッド650の頂部から底部まで穴が空いている。それぞれの輪における穴はほぼ15度で離間され、隣接した輪における穴からほぼ7.5度で埋設される。それぞれの輪における穴は、第1の輪654（直径0.204インチ）から第4の輪660（直径0.111インチ）へと内側に行くにしたがって次第に小さくなっていく直径を有する。ピストンヘッド650は、シャフト638の第2の末端646を受け入れるために、その中央において穴の空いた円筒形の穴662もまた有する。

図3において示されるように、フリット化された円形ガラスディスク664が凹所652に適合する。シリンダー634の底部末端に貼り付けられるのは、貼り付けに先立って緊張状態に2軸的に伸ばされた400番メッシュステンレススチールクロススクリーン666である。WAHP668の試料は、スクリーン666上に支持される。

シリンダー634は透明なLEXAN（登録商標）ロッドまたは等価物に穿孔したものであり、6.00cmの内部直径（面積=28.27cm²）、ほぼ0.5cmの壁の厚さ、およびほぼ6.0cmの高さを有する。ピストンヘッド650は固形テフロンロッドを機械加工したものである。それは0.625インチの高さと、最小の壁のクリアランスでシリンダー内に適合するがしかし、いまだ自由に滑るように、シリンダー634の内部直径よりわずかに小さい直径を有する。凹所652は4mmの深さでほぼ56mmの直径である。ピストンヘッド650

の中心における穴662は、シャフト638の第2の末端646について糸を通された0.625インチの開放部（18糸/インチ）を有する。フリット化されたディスク664は高い透過性のために選ばれ（例えば、ケムグラス（Chemglass）Cat No. CG-201-40）直径60mm、X-きめの粗い多孔性（Coarse Porosity）、ディスクの底部がピストンヘ

ッドの底部と同一平面であるように、それがピストンヘッド650の凹所652に中にぴったりと適合するように基礎となる。シャフト638はLEXAN（登録商標）ロッドを機械加工したものであり、0.875インチの外側の直径および0.250インチの内側の直径を有する。末端646はほぼ0.5インチ長であり、ピストンヘッド650における第1の穴662に適合するように糸を通される。末端642はほぼ1インチ長であり、直径において0.623インチであり、ステンレススチールの錘648を支持する環状の肩状部を形成する。シャフト638における穴640を通過する流体は、フリット・ディスク664に直接接触し得る。環状のステンレススチールの錘648は、それがシャフト638の第1の端部642を滑り、そこに形成された環状の肩状部で支えられるように、0.625インチの内部直径を有する。フリット化されたガラスディスク664、ピストン636および錘648の組み合わせの重量は596 gに等しく、それは、 28.27 cm^2 の面積に対して0.3 p s iの圧力に一致する。覆い637はLEXAN（登録商標）またはその等価物から機械加工されたものであり、シリンダー634の頂部を覆うように採寸されている。それは、ピストン636のシャフト638のためにその中心において0.877インチの開放部および配送チューブ622のためにその端部近くに第2の開放部を有する。

シリンダー634は、16メッシュの堅いステンレススチール支持スクリーン（図示せず）または等価物上におかれている。回収容器630への流体の流れを妨害しないように、この支持スクリーンは十分に透過性を有する。アセンブリ628を通る塩水溶液の流量が約 0.02 g/sec より大きいとき、支持スクリーンは一般的にシリンダー634を支持するために用いられる。約 0.02 g/sec 未満の流量については、シリンダー634と回収容器との間に連続的な流体経路が存在することが好ましい。

0.118M NaCl溶液は、6.896 gのNaCl（ベーカー・アナライズド・リージェント（Baker Analyzed Reagent）または等価物）を蒸留水を用いて1.0リットルに溶解することにより調製される。

0.01 gまで正確な分析量り632（例えば、メトラー（Mettler）

PM4000または等価物)は、流量が約 0.02 g/sec 以上であるときWAHP層668を通る流体流の量を測定するために典型的に用いられる。量りは、時間に対する流体量をモニターするためにコンピューターに接続されることが好ましい。

シリンダー634におけるWAHP層668の厚さは、約 0.1 mm の精度まで測定される。錘が除去されず、ヒドロゲル層が測定の間に加えて圧縮されるかまたは分散しない限り、必要な精度を有するいずれの方法も用い得る。ステンレススチールの錘648の底部と覆い637の頂部との間の垂直距離を測定するためにキャリパーゲージ(例えば、マノスタット(Manostat)15-100-500または等価物)を用いることは、シリンダー634においてWAHP層668がないときのこの距離に比較して許容できる。

SFC測定は周辺温度(すなわち 20 ないし 25°C)で実施され、次のように行われる。

WAHPの 0.9 g アリコート(0.032 g/cm^2 の坪量に対応する)をシリンダー634に加え、スクリーン666上に均等に分布させる。ほとんどのWAHPについて、湿分含量は典型的に 5% 未満である。これらについて、加えられるべきWAHPの量は、湿潤重量(であることを)基準(として)で決定されうる。約 5% を超える湿分含量を有するWAHPについては、加えられたポリマーの重量は湿分について校正されるべきである(すなわち、加えられるポリマーは乾燥重量基準で 0.9 g であるべきである)。WAHPがシリンダー壁に粘着しないように注意を払う。ピストンヘッド650の凹所652において位置するディスク664を有するピストン636(錘648がない)をシリンダー634に挿入し、乾燥WAHP668の頂部上に位置させる。もし必要であれば、スクリーン666上にWAHPをより均一に分布させるためにピストン636を緩やかに回転させてもよい。シリンダー634は覆い637を掛けられ、次いで、

シャフト638の第1の末端上に錘648を位置させる。

シリンダー634の直径より大きな直径を有するフリットディスク(きめの粗いものまたは特にきめの粗いもの)を、ジェイコ合成尿でフリットディスクの頂

点まで満たされた広く／浅い平坦底の容器中に位置させる。次いで、ピストン／シリンダーアセンブリ 628 をこのフリットガラスディスクの頂点上に位置させる。容器からの流体はフリットディスクを通過し、WAHP 668 により吸収される。WAHP が流体を吸収するとき、シリンダー 634 内で WAHP 層が形成される。60 分の時間間隔の後に、WAHP 層の厚さが定量される。この手順の間に WAHP 層が流体を失ったり、空気を取り込んだりしないように注意を払う。ピストン／シリンダーアセンブリ 628 は次いで機械 610 に移される。支持スクリーン（図示せず）およびそれとピストン／シリンダーアセンブリ 628 との間のいかなる隙間も、塩水溶液により事前に浸される。

SFC 測定は、ピストンヘッド 650 から空気を排出するためにシャフト 638 における穴 640 を通して NaCl 溶液を加え、次いで、配送チューブ 622 が WAHP 層 668 の底部上 5.0 cm の高さまでシリンダー 634 に流体を送るように、ストップコック 626 を開放位置に回転されることにより開始される。測定は NaCl 溶液が最初に加えられた時間 (t_0) に開始されたとみなされるが、5.0 cm の塩水溶液に対応する安定な静水圧力および安定な流量に達する時間 (t_s) が記録される。（時間 t_s は典型的に約 1 分以下であるべきである。）時間に対する WAHP 層 668 を通過する流体の量は、10 分間の時間間隔の間重量測定的に定量される。経過タイムの後、ピストン／シリンダーアセンブリ 628 は除去され、WAHP 層 668 の厚さが計測される。一般的に、ヒドロゲル層の厚さにおける変化は約 10 % 未満である。

一般に、流量は一定である必要はない。系を通る時間従属流量 $F_s(t)$ は、系を通過する流体の増加する重量（グラムにおいて）を増加時間（秒において）により除算することにより g/sec の単位において決定される。 t_s と 10 分との間の時間について集められたデータのみが、流量算定について用いられる。 t_s ないし 10 分の間の流量の結果が、WAHP 層を通る初期流量 $F_s(t=0)$ についての値を算出するのに用いられる。 $F_s(t=0)$ は、 $t=0$ に時間

に対する $F_s(t)$ の最小二乗適合の結果を外挿法で推定することにより算出される。

きわめて高い透過性を有する層（例えば、略 $2 \text{ g} / \text{sec}$ を超える流量）については、完全に10分間の時間間隔の間流体を集めることは実際的でないかもしれない。略 $2 \text{ g} / \text{sec}$ を超える流量については、回収の時間を流量に比例して短縮し得る。

極端に低い透過性を有する幾つかのWAHPについては、ヒドロゲルによる流体の吸収がWAHP層を通る流体の輸送と競合し、WAHP層を通り、容器に入る流体の流れが存在しないか、ことによると、容器の外で流体の正味の吸収が存在するかのいずれかである。これらの極端に低い透過性のヒドロゲル層については、より長い時間間隔（例えば16時間）に、ジェイコ・シンウライン吸収についての時間を延長することは任意である。

別々の測定において、WAHP層が存在しない場合を除いて、機械610およびピストン／シリンダーアセンブリ628を通る流量（ F_s ）は上記のように測定される。もし F_s が、WAHP層が存在するときの系を通る流量 F よりもはるかに大きいのであれば、その時は、SFC機械およびピストン／シリンダーアセンブリの流動抵抗についての校正は不必要であろう。この限度において、 $F = F_s$ であり、ここで F_s は系の流量に対するWAHP層の寄与である。しかしながら、もしこの要求が満足されないならば、その時は、 F_s および F_s の値から F_s の値を算出するために次の校正が用いられる。

$$F_s = (F_s \cdot F_s) / (F_s - F_s)$$

ヒドロゲル層の塩水流動伝導度(K)は次の式を用いて算出される。

$$K = \{F_s(t=0) \cdot L_0\} / \{q \cdot A \cdot P\}$$

（式中、 $F_s(t=0)$ は流量の結果の回帰分析およびアセンブリ／機械の流動抵抗によるいずれかの校正から決定された g / sec での流量であり、 L_0 は cm でのWAHP層の最初の厚さであり、 q は g / cm^3 でのNaCl溶液の密度である。） A は cm^2 でのヒドロゲル層の面積である。 P はダイン／ cm^2 での静水圧力であり、塩水流動伝導度 K は、 $\text{cm}^3 \text{ sec} / \text{g}$ の単位においてである。

3回の定量の平均が報告されるべきである。

3. ゲルボリューム

WAHPのゲルボリウムは、過剰のジェイコ・シンセティック・ウラインにおいて膨潤した後のその保持吸収能力として定義される。それは、ポリマー上の圧力が比較的低い場合の使用の条件下でのポリマーの最大吸収能力の尺度を与える。ゲルボリウムは、ジェイコ・シンセティック・ウラインを用いることによる、下記の遠心分離包容力法により定量される。ゲルボリウムは乾燥重量基準で算出される。ゲルボリウム算定において用いられる乾燥重量は、105℃で3時間WAHPをオープン乾燥することにより決定される。すべての化学物質は試薬グレードである。ジェイコ・シンセティック・ウラインのpHは6.0から6.4の範囲内にある。

熱密閉可能なティーバッグ用紙を6cm×12cmに切断し、長いほうを半分に折りたたみ、Tバーシーラー（T-bar sealer）について2つの側に沿って端の近くに封をし、6cm×6cmのティーバッグ正方形を作る。0.200（±0.005）グラムのWAHPがティーバッグに移され、バッグの頂部がその端部で密封される。空のティーバッグの頂部が密封され、ブランクとして用いられる。ほぼ300 mlのジェイコ・シンセティック・ウラインが1,000 mlビーカーに注がれ、WAHPを含むティーバッグおよびブランクがビーカーに沈められる。30分間浸された後、ブランクおよびWAHPで満たされたティーバッグをトングを用いることにより溶液から除く。直接読み取りタコメーター、電気タイマーを有する遠心分離器（H-122型、国産遠心機株式会社、東京、日本）がこの測定のために用いられる。試料のティーバッグおよびブランクのティーバッグを遠心分離バスケット内に位置させ、1100 rpmで3分間遠心分離する。ゲルボリウムは次のように算出する。

$$\text{ゲルボリウム (g/g)} = (W_s - W_b - W_o) / W_o$$

（式中、 W_s は遠心分離後の試料ティーバッグ重量であり、 W_b は遠心分離後のブランクティーバッグ重量であり、 W_o はWAHP重量（0.200 g）である）

少なくとも2回の定量の平均が報告されるべきである。

4. 抽出可能な成分

カルボキシル酸系ヒドロゲル形成ポリマーにおける抽出可能なポリマーのパーセンテージは、1988年4月19日に再発行された米国再発行特許第32,649号（ブランド（Brandt）ら）において記載されている抽出可能なポリマー含有量の定量—カルボキシル酸系ヒドロゲル形成ポリマー（Extractable Polymer Content Determination—Carboxylic Acid Based Hydrogel—Forming Polymers）の方法により定量されるが、しかし、0.9%塩水溶液を用い、上清をホワットマン（Whatman）0.7ミクロンGF/Fガラスマイクロファイバーフィルター（例えば、カタログ#1825-125）または等価物を通してろ過し、乾燥重量基準で抽出可能なポリマーを算出する。米国再発行特許第32,649号においては、V_aが塩基の体積を言及すべきであり、V_bが酸の体積を言及すべきであることにもまた注意する。

5. 共有結合したポリカチオン性ポリマーのパーセンテージ（PCBPP）

この試験は、吸収性材料におけるゲル化粒子の表面上の共有結合したポリカチオン性ポリマーのパーセンテージ（PCBPP）を定量する。PCBPPはコロイド滴定手順により定量され、ここで、吸収性材料試料は酸性水溶液中で攪拌され、ろ液（上清）中の抽出されたポリマーの量は、指示薬としてトルイジンブルーインジケーター溶液を用いることにより、1/400Nポリビニル硫酸カリウム（PVSK）標準溶液で滴定される。

PCBPPを定量するためのコロイド滴定分析での定量の特定の手順は次のように記述される。

1. 0グラムアリコート（吸収性材料）を計量して1000 mlビーカーに入れ、W_sとして記録する。500ミリリットルの0.1N HCl溶液をビーカーに加え、混合物を1時間攪拌する。上清を濾紙を用いてろ過により分離する。20ミリリットルの得られた上清を50 mlビーカーに注ぎ、数滴のトルイジンブルーインジケーター溶液（和光純薬工業株式会社、大阪、日本）を加える。インジケーターを含む上清溶液（青色溶液）を1/400Nポリビニル硫酸カリウム（PVSK）標準溶液（和光純薬工業株式会社、大阪、日本）で滴定する。溶液が青から紫に変色するときエンドポイントに達する。

W_s グラムの吸収性材料試料由来の抽出されたポリカチオン性ポリマーの量W_e (g) は次の等式により算出される。

$$W_e = MW \cdot (N_p \cdot V_p) \cdot 500 / (2.0 \cdot 1000)$$

(式中、MWは抽出されたポリカチオン性ポリマーの繰り返し単位の分子量であり、N_pはPVSK (eq. / l) の当量濃度であり、V_p (ml) は20 mlの上清を青から紫に滴定するために必要とされるPVSKの体積である。)

結合パーセンテージは次の等式により算出される。

$$PCBPP = (W_t - W_e) / W_t \cdot 100\%$$

式中、W_t はW_s グラムの吸収性材料におけるポリカチオン性ポリマーの総量であり、次の等式により算出される。

$$W_t = W_s \cdot C_p$$

式中、C_p は吸収性材料におけるポリカチオン性ポリマーの濃度である。

F. 前駆体粒子での例

苛性ソーダでその75モル%部分が中和された4000グラムの部分中和されたアクリル酸、3.7グラムのN, N'-メチレンビスアクリルアミド、および6000グラムの水からなる水性モノマー溶液を調製する。その水性モノマー溶液を反応容器に送り、それを、続いて、反応系から残留しているトラップされた空気を除去するように、窒素ガスでパージする。次いで、混合液を攪拌し、約45℃に加熱し、100グラムの水の中に20グラムの2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)-ジハイドロクロライドを溶かした溶液を重合開始剤としてそれに加える。重合開始剤の添加後約15分で重合が始まる。重合の進行とともに、水性モノマー溶液が柔軟な水含有ゲルとなる。さらに重合を完全にするために、反応系の内部温度を数時間80ないし90℃に維持する。膨潤した吸収性ゲル化ポリマーが形成される。このように得られた膨潤した吸収性ゲル化ポリマーは標準#50サイズ金属ゲージ上に広げられ、150℃の暖気で乾燥される。乾燥した粒子はハンマータイプ粉碎機で粉末にされ、標準#20ふるいを通過する粒子を得るために、標準#20ふるい(850ミクロン)でふるい掛けされる。0.5部のグリセリン、2部の水および2部のエチルアルコールの混合液を100部の得られた粒子上にスプレーする。その混合物を210℃で10分

間加熱する。結果として、乾燥した白い前駆体吸収性ゲル化粒子が得られる。

G. 例

次の例は、本発明の吸収性材料のさまざまな側面を例示する目的のために提示され、いかなる点においても添付された請求の範囲を限定するものとしては意図されない。

例1

10重量%の濃度を有する250グラムのポリアリルアミン溶液（PAA-C、日東紡績株式会社、東京より入手）、1600グラムのエタノールおよび残り水からなる溶液を調製する。その溶液を、20リットルエバポレーターフラスコ中の、上記考察した前駆体粒子での例にしたがって作られた2500グラムの前駆体粒子に加える。前駆体粒子は、その前駆体粒子が標準#20ふるい（850ミクロン）を通過し、標準#100ふるい（150ミクロン）上に残るような粒子サイズを有する。その混合物を、すべての前駆体粒子が上記溶液により濡れるまで、スパチュラで徹底的に混合する。得られた混合物中に含まれる溶媒を、ロータリーエバポレーター（EYELA N-11タイプ、東京理化機械株式会社、東京より入手し得る）を用いて60℃でエバポレートする。得られた生成物を5部に分割し、5つのトレイ（20cm・25cm）に置く。これらのトレイをオーブンに入れ、200℃で2.5時間加熱する。乾燥された吸収性材料をハンマータイプ粉砕機を用いて粉末にし、標準#20ふるい（850ミクロン）を用いてふるい掛けして標準#20ふるいを通過する粒子を得る。結果として、明るい黄色の微粒子の吸収性材料が得られる。前駆体粒子での例にしたがって作られた前駆体粒子およびこの例にしたがって作られた吸収性材料の特性を評価する。前駆体粒子のゲルボリューム（GV）およびSFC値は、42g/gおよび $0.8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ である。吸収性材料のゲルボリューム（GV）およびSFC値は、35g/gおよび $108 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ である。共有結合したポリアリルアミンのパーセンテージは90%である。驚くべきことにこの結果は、高い吸収能力（GV）を維持する一方、より高い液体透過性（SFC）を例証する。

例2

商業的起源から得られる吸収ゲル化粒子をこの例においては用いる。すなわち、2500グラムのアクアリック (Aqualic) CA L761f (ロット#4N31-021、日本触媒株式会社、大阪、日本より得られたもの) を20リットルロータリーエバポレーターフラスコに入れる。L761f粒子は表面架橋吸収ゲル化粒子である。250グラムの10重量%の濃度におけるポリアリルアミン (分子量10,000) (PAA-C、日東紡績株式会社、東京より入手)、1600グラムのエタノール、および残り水からなる溶液をフラスコに注ぐ。すべての前駆体粒子が上記溶液により濡れるまで、その混合物をスパチュラで徹底的に混合する。得られた混合物中の溶媒をロータリーエバポレーター (EYELA N-11タイプ、東京理化機械株式会社、東京から入手し得る) を用いて60℃でエバポレートする。得られた生成物を5部に分割し、5つのトレー (20cm・25cm) に置く。これらのトレーをオーブンに入れ、150℃で約16時間加熱する。加熱された吸収性材料をハンマータイプ粉砕機で粉末にし、標準#20ふるい (850ミクロン) でふるい掛けして標準#20ふるいを通過する粒子を得る。結果として、明るい黄色を有する微粒子の吸収性材料が得られる。商業的に購入された前駆体粒子 (「L761f」) および得られた吸収性材料の特性を評価し、下記の表1において表す。

表 1

試料	ゲルポリューム (g/g)	SFC (10 ⁻⁷ cm ³ sec/g)	共有結合 (%)	抽出可能重量 (%)
L761f	37.1	17	—	11.0
吸収性材料	36	175	95%	8.2

驚くべきことに結果は、本発明による吸収性材料により達せられたより高い液体透過性 (SFC) および本発明により作られたものではない商業的に購入された L761f 前駆体粒子に比較してその維持された高い吸収能力 (GV) を例証する。

例 3

商業的起源から得られた吸収ゲル化粒子をこの例において用いる。2500グラムのアクアリック CA L761f (ロット#4N31、日本触媒株式会社、

大阪、日本より得られたもの)を20リットルロータリーエバポレーターフラスコに入れる。83.3グラムの30重量%の濃度におけるポリエチレニンイミン(分子量70,000、エポミン(Epomin)P1000、日本触媒株式会社、大阪、日本より入手)、1600グラムのエタノールおよび残り水からなる溶液をフラスコに注ぐ。すべての前駆体粒子が上記溶液により濡れるまで、混合物を徹底的にスパチュラで混合する。得られた混合物中に含まれる溶媒をロータリーエバポレーター(EYELA N-11タイプ、東京理化機械株式会社、東京から入手し得る)を用いて60℃でエバポレートする。得られた生成物を5部に分割し、5つのトレー(20cm・25cm)に置く。これらのトレーをオーブンに入れ、200℃で2.5時間加熱する。加熱された吸収性材料をハンマータイプ粉砕機で粉末にし、標準#20ふるい(850ミクロン)でふるい掛けして標準#20ふるいを通過する粒子を得る。結果として、明るい黄色を有する微粒子の吸収性材料が得られる。吸収性材料の特性を評価し、下記の表2において表す。

表2

試料	ゲルポリューム(g/g)	SFC(10 ⁻⁷ cm ³ sec/g)	共有結合PEI(%)	抽出可能重量(%)
吸収性材料	35.0	112	95%	8.9

やはり、本発明による吸収性材料は高い液体透過性(SFC)を有し、高い吸収能力(GV)を維持する。

例4

商業的起源から得られた吸収ゲル化粒子をこの例において用いる。2500グラムのアクアリックCAL761f(ロット#4N31、日本触媒株式会社、大阪、日本より得られたもの)を20リットルロータリーエバポレーターフラスコに入れる。83.3グラムの30重量%の濃度におけるポリエチレニンイミン(分子量70,000、エポミンP1000、日本触媒株式会社、大阪、日本より入手)、1600グラムのエタノールおよび残り水からなる溶液をフラスコに注ぐ。すべての前駆体粒子が上記溶液により濡れるまで、混合物を徹底的にスパチュラで混合する。得られた混合物中に含まれる溶媒をロータリーエバポレータ

ー (EYELA N-11タイプ、東京理化学工業株式会社、東京から入手し得る) を用いて60℃でエバポレートする。得られた生成物を5部に分割し、5つのトレー (20cm・25cm) に置く。これらのトレーをオープンに入れ、150℃で6時間加熱する。加熱された吸収性材料をハンマータイプ粉砕機で粉末にし、標準#20ふるい (850ミクロン) でふるい掛けして標準#20ふるいを通過する粒子を得る。結果として、明るい黄色を有する微粒子の吸収性材料が得られる。吸収性材料の特性を評価し、下記の表3において表す。

例5

商業的起源から得られた吸収ゲル化粒子をこの例において用いる。2500グラムのアクアリックCA L761f (ロット#4N31、日本触媒株式会社、大阪、日本より得られたもの) を20リットルロータリーエバポレーターフラスコに入れる。250グラムの10重量%の濃度におけるポリアリルアミン (分子量10,000)、1600グラムのエタノールおよび残り水からなる溶液をフラスコに注ぐ。すべての前駆体粒子が上記溶液により濡れるまで、混合物を徹底的にスパチュラで混合する。得られた混合物中に含まれる溶媒をロータリーエバポレーター (EYELA N-11タイプ、東京理化学工業株式会社、東京から入手し得る) を用いて60℃でエバポレートする。得られた生成物を5部に分割し、5つのトレー (20cm・25cm) に置く。これらのトレーをオープンに入れ、180℃で2時間加熱する。加熱された吸収性材料をハンマータイプ粉砕機で粉末にし、標準#20ふるい (850ミクロン) でふるい掛けして標準#20ふるいを通過する粒子を得る。結果として、明るい黄色を有する微粒子の吸収性材料が得られる。吸収性材料の特性が評価され、下記の表3において表される。

例6

商業的起源から得られた吸収ゲル化粒子をこの例において用いる。250グラムのアクアリックCA L761f (ロット#4N31、日本触媒株式会社、大阪、日本より得られたもの) を20リットルロータリーエバポレーターフラスコに入れる。25グラムの10重量%の濃度におけるポリアリルアミン (分子量10,000)、160グラムのエタノールおよび残り水からなる溶液をフラスコに注ぐ。すべての前駆体粒子が上記溶液により濡れるまで、混合物を徹底的にス

パチュラで混合する。得られた混合物中に含まれる溶媒をロータリーエバポレーター（EYELA N-11タイプ、東京理化機械株式会社、東京から入手し得る）を用いて60℃でエバポレートする。得られた生成物を10部に分割し、10のトレー（10cm×13cm）に置く。これらのトレーをオープンに入れ、200℃で0.5時間加熱する。加熱された吸収性材料をハンマータイプ粉碎機で粉末にし、標準#20ふるい（850ミクロン）でふるい掛けして標準#20ふるいを通過する粒子を得る。結果として、明るい黄色を有する微粒子の吸収性材料が得られる。吸収性材料の特性が評価され、下記の表3において表される。

例7

商業的起源から得られた吸収ゲル化粒子をこの例において用いる。250グラムのアクアリックCAL761f（ロット#4N31、日本触媒株式会社、大阪、日本より得られたもの）を20リットルロータリーエバポレーターフラスコに入れる。8.33グラムの30重量%の濃度におけるポリエチレンイミン（分子量70,000、エポミンP1000、日本触媒株式会社、大阪、日本から入手）、160グラムのエタノールおよび残り水からなる溶液をフラスコに注ぐ。すべての前駆体粒子が上記溶液により濡れるまで、混合物を徹底的にスパチュラで混合する。得られた混合物中に含まれる溶媒をロータリーエバポレーター（EYELA N-11タイプ、東京理化機械株式会社、東京から入手し得る）を用いて60℃でエバポレートする。得られた生成物を10部に分割し、10のトレー（10cm・13cm）に置く。これらのトレーをオープンに入れ、200℃で0.5時間加熱する。加熱された吸収性材料をハンマータイプ粉碎機で粉末にし、標準#20ふるい（850ミクロン）でふるい掛けして標準#20ふるいを通過する粒子を得る。結果として、明るい黄色を有する微粒子の吸収性材料が得られる。吸収性材料の特性が評価され、下記の表3において表される。

表3

試料	ゲルボリューム (g/g)	SFC ($10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$)
例4	37.0	103
例5	34.0	121
例6	35.0	121
例7	35.0	119

本発明による例4から7の吸収性材料は高い液体透過性 (SFC) を有し、高い吸収能力 (GV) を維持する。

比較例

商業的に入手し得る吸収ゲル化粒子の特性を評価し、下記の表4において表す。

表4

試料	製造者	ゲルボリューム (g/g)	SFC ($10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$)
SXM100	ストックハウゼン	43.0	3
XP30	ナルコ	35.0	57
XP20	ナルコ	35.0	43
L761f	NSKK	38.0	18
L74	NSKK	42.0	0.2

ストックハウゼン：ストックハウゼン (Stockhausen) GmbH、ドイツ

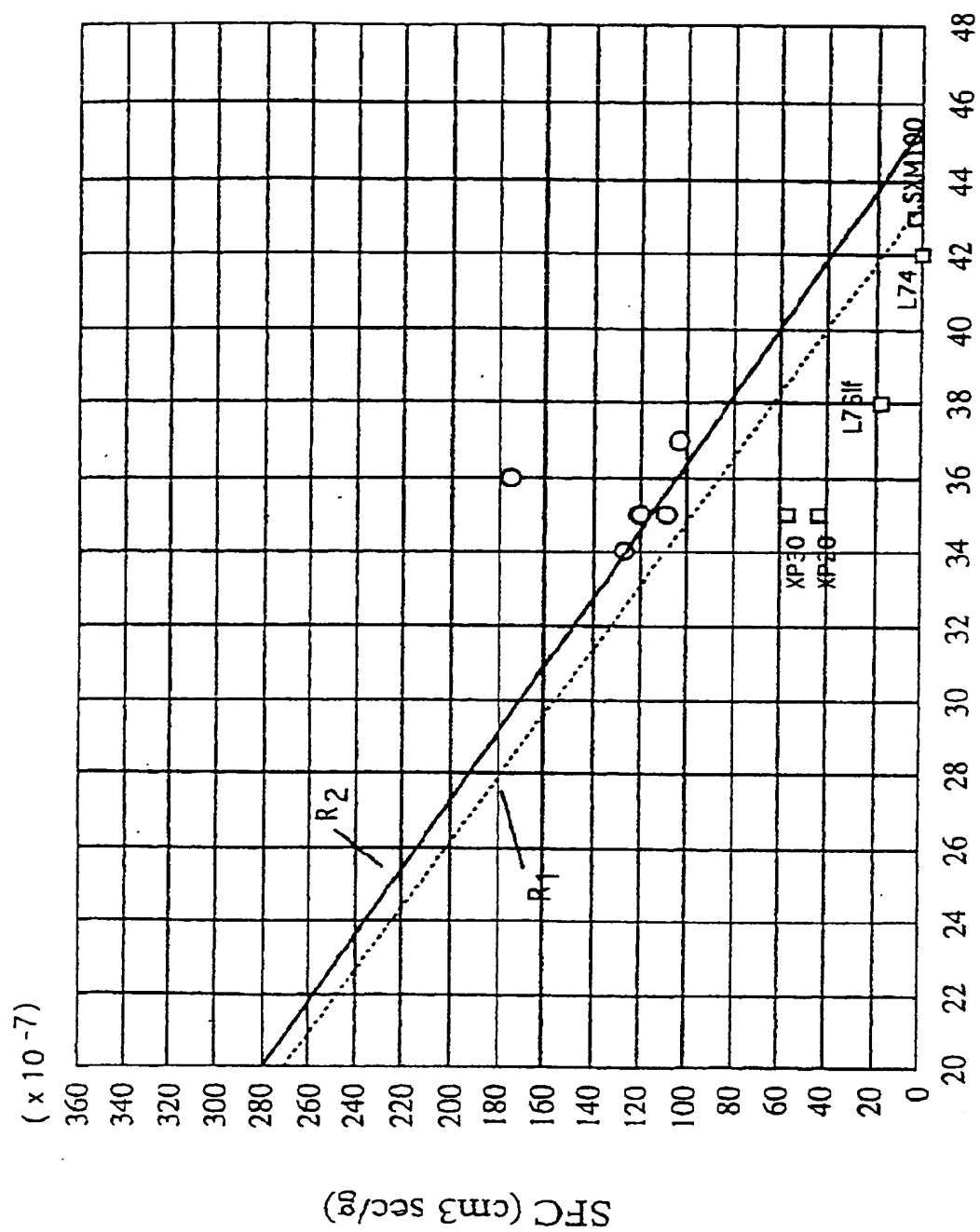
ナルコ：ナルコケミカル (Nalco Chemical) Co.、イリノイ州、米国

NSKK：日本触媒株式会社、大阪、日本

言及されたかまたは本文中上記のすべての刊行物、特許出願、および発行された特許は、その全体において参照によりここに組み込まれる。

ここで記述された例及び態様は例示目的のみのためであり、その光の下でのさまざまな改変と変更は当業者に示唆されるであろうし、この出願の精神および視野並びに添付された請求の範囲に含まれるであろうことが理解される。

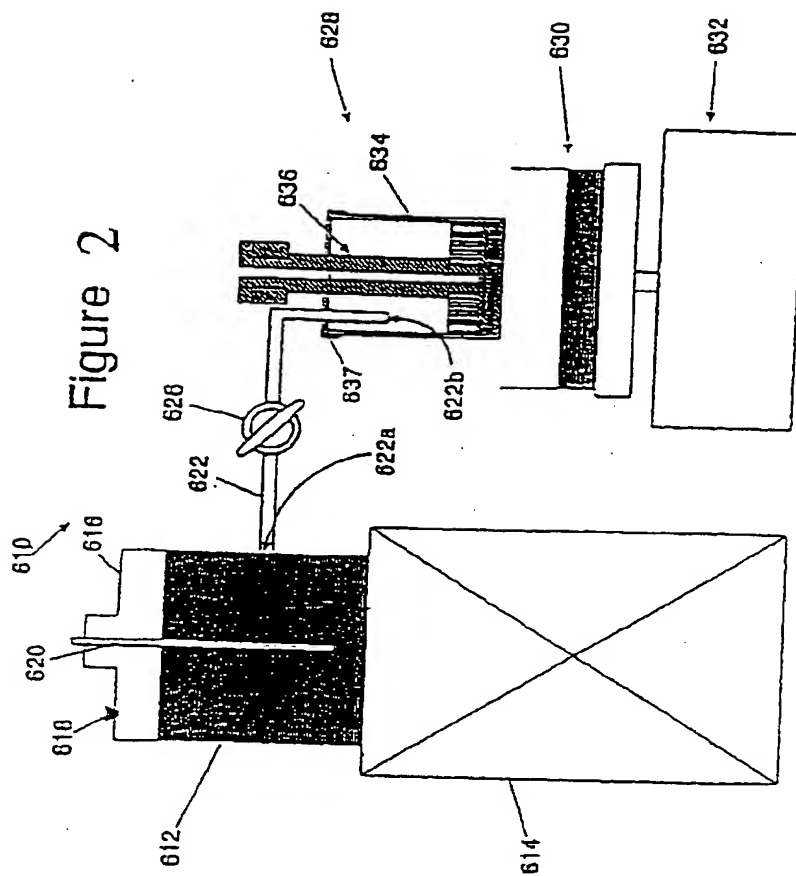
【図 1】



GV (g/g)

Figure 1

【図2】



【図3】

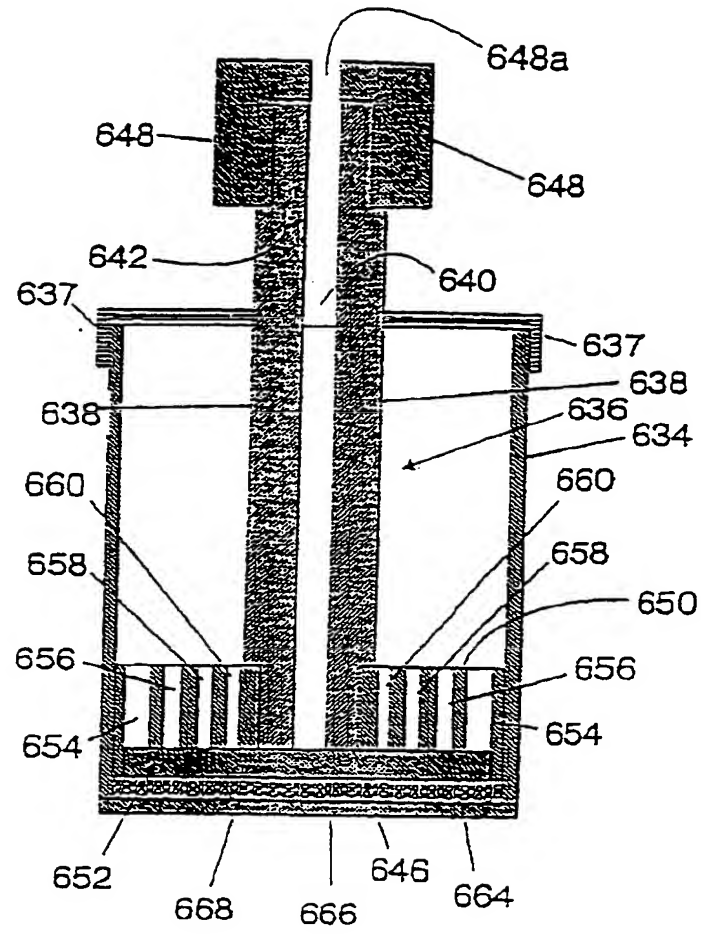


Figure 3

【図4】

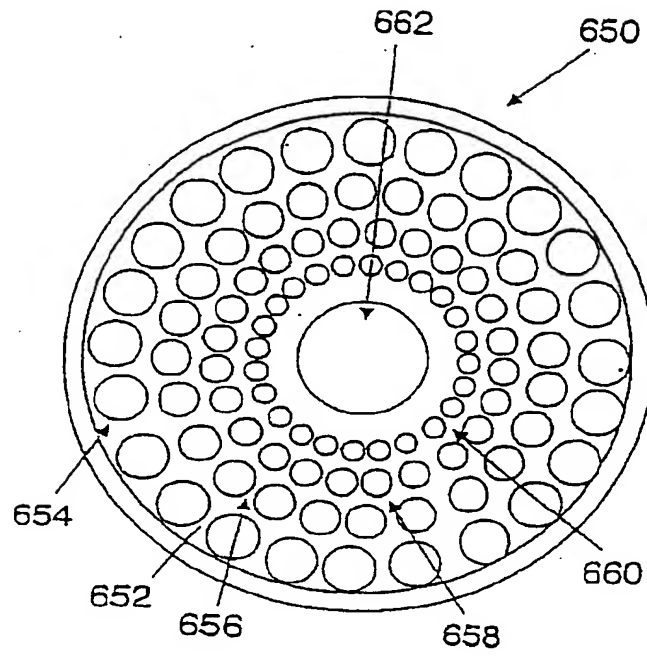


Figure 4

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US96/15645

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(6) : A61F 13/15, 20 US CL : 604/368 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 604/358, 367, 368, 372, 378 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	US 5,562,646 A (GOLDMAN et al) 08 October 1996.	1-19
A	US 4,461,621 A (KARAMI et al) 24 July 1984.	1-19
A	US 4,413,995 A (KORPMAN) 08 November 1983.	1-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 02 DECEMBER 1996		Date of mailing of the international search report 27 DEC 1996
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3590		Authorized officer <i>P. Zuttarelli</i> P. ZUTTARELLI Telephone No. (703) 308-3055

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN

(72)発明者 チョー、ユイボー

兵庫県芦屋市宮川町2-11-305

THIS PAGE BLANK (USPTO)